第18講

3　反応速度

(3)　反応速度式を求める実験

反応速度式を求めるには，単位時間あたりの反応物の減少量，もしくは生成物の増加量を測定していく。

その結果から

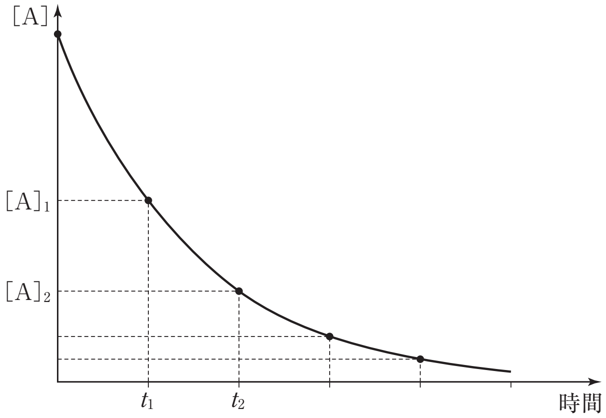
①平均の濃度

$$[\overline{A}] = \frac{[A]_1 + [A]_2}{2}$$

②平均の速度

$$\overline{v} = -\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1}$$

を計算する。



(4)　一次反応の半減期

半減期とは，濃度が半分になるまでの時間である。一次反応では，この数値が一定になる。

4　化学平衡

多くの反応は可逆反応であり，平衡状態になっていく。平衡状態になったときの各物質の濃度は，実験しなくても，平衡定数を使えば計算から求めることができる。与えられた平衡定数を用いて，平衡状態の物質の濃度，平衡の進行方向を答えられるようになるのが目標となる。

(1)　反応の進行方向

反応は

①乱雑さが増加する方向

②エネルギーが小さくなる方向

へ進行していく。

例　$2O_3 \longrightarrow 3O_2$　　$\Delta H = -285\,\mathrm{kJ}$

$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$　　$\Delta H = -95\,\mathrm{kJ}$

$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$　　$\Delta H = -197\,\mathrm{kJ}$

第18講　演習問題

6　以下の文を読み，問いに答えよ。(2)の［イ］～［キ］には適切な数値を入れ，(3)には適切な番号を選べ。

化学反応の速さ（反応速度）は，単位時間に減少する反応物の量や，生成する生成物の量によって知ることができる。五酸化二窒素の気体の分解反応は，次の式で表される。

$$N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

(1)　反応開始後の時間t_1におけるN_2O_5の濃度をC_1，時間t_2における濃度をC_2とすると，t_1からt_2までの間における平均の反応速度vは，$v=$［式　ア］と表すことができる。ただし，$t_1 < t_2$とする。

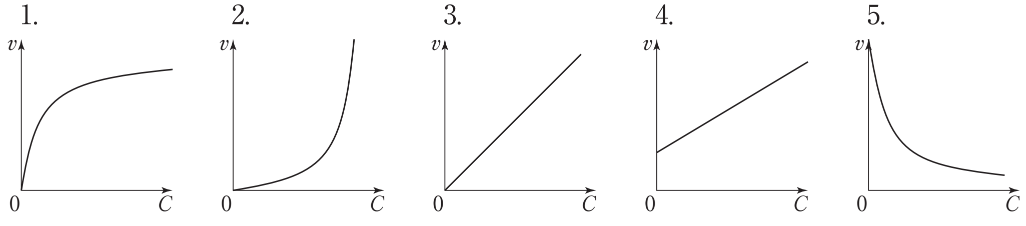
(2)　反応を開始してからの時間t(s)におけるN_2O_5の濃度C(mol/L)の関係を調べると，表のようになる。

表，N_2O_5の分解反応におけるN_2O_5の濃度の時間変化

時間t(s)	0	600	1200	1800
濃度C(mol/L)	［オ］［カ］.［キ］$\times 10^{-3}$	12.5×10^{-3}	9.3×10^{-3}	6.9×10^{-3}

600秒ごとの平均の反応速度は時間とともに減少するが，600秒ごとの平均の反応速度を600秒ごとの平均のN_2O_5の濃度で割った値は［イ］.［ウ］$\times 10^{-［エ］}$(1/s)となり，一定である。このように，反応速度の平均値はN_2O_5の平均濃度に比例する。このときの比例定数kは反応速度定数と呼ばれる。これより，$t=0$(s)のときのN_2O_5の濃度（初濃度）は，［オ］［カ］.［キ］$\times 10^{-3}$(mol/L)であることがわかる。ただし，［イ］には0以外の数字を入れよ。

(3)　平均の反応速度を縦軸に，平均の濃度を横軸にとってグラフに表した場合，正しいものは次図のうちのどれか。



7　酢酸エチルの加水分解反応の反応式は以下の通りである。

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

次の問いに答えよ。

問１　一次反応では，反応時間tとそのときの反応物の濃度[A]との関係は，反応物の初濃度を$[A]_0$，反応速度定数をkとすると，以下の式で表される。

$$\log_e[A] = -kt + \log_e[A]_0$$

酢酸エチルの加水分解反応において，酢酸エチルの濃度が反応時間０分の値の1/2になるのに要する時間を求めよ。必要であれば，$\log_e 2 = 0.693$，$\log_e 3 = 1.10$，$\log_e 5 = 1.61$，$k = 1.011 \times 10^{-2}$を用いよ。

□.□□ × 10^□ min

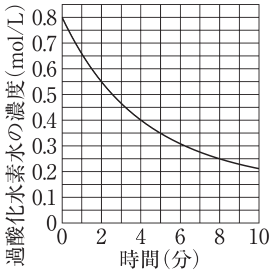
問２　酢酸エチル濃度が1/2になってから，更に1/4になるまでに要する時間は，問１で求めた時間の何倍か。以下の①～⑨から選べ。必要であれば，$\log_e 2 = 0.693$，$\log_e 3 = 1.10$，$\log_e 5 = 1.61$を用いよ。

①　0.250　　②　0.500　　③　0.693　　④　1.00　　⑤　1.10

⑥　1.41　　⑦　1.61　　⑧　2.00　　⑨　4.00

第18講　確認テスト

1　過酸化水素水に触媒を加えて酸素が発生する。下図はこの反応における過酸化水素水の濃度(mol/L)と時間(分)の関係を示したものである。問１～問４に答えよ。



問１　下線で示した触媒に関する記述として,正しいものはどれか。

㋐　触媒は，反応エンタルピーを低下させることによって，反応の速さを増大させる作用をもつ。

㋑　触媒作用は，触媒と反応物からなる中間体をつくり，これから生成物ができる。このため，中間体の分解にともなって，触媒も分解する。

㋒　触媒として少量のFe^{3+}を加えると，急速に反応して酸素を発生する。これは活性化エネルギーの高い反応経路が，新たにつくられるためにおこる。

㋓　触媒として酸化マンガン(Ⅳ)の小さな粒子を加えると，常温でも激しく分解して酸素を発生する。

問２　反応開始２分から５分の間における過酸化水素の平均分解速度(mol/L・分)として，最も近い値はどれか。

㋐　0.040　　㋑　0.067　　㋒　0.11　　㋓　0.39

問３　問２の反応において,過酸化水素水300mLを用いたとき,発生した酸素の物質量(mol)として，最も近い値はどれか。

㋐　0.030　　㋑　0.040　　㋒　0.060　　㋓　0.096

問４　この分解反応の反応速度定数k(分$^{-1}$)として最も近い値はどれか。

ただし，反応速度$v=k[H_2O_2]$にしたがう。また，計算には反応開始２分から５分の間の過酸化水素の平均分解速度と平均の濃度を用いよ。

㋐　0.078　　㋑　0.15　　㋒　0.27　　㋓　0.33

第18講　演習問題

6

⑴　$-\dfrac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$

⑵　イ　4　　ウ　9　　エ　4　　オ　1　　カ　6　　キ　8

⑶　3

7

問１　6.85×10^1 min

問２　④

第18講　確認テスト

1　問１　㋓　　問２　㋑　　問３　㋐　　問４　㋑

【解説】

問１

㋐　触媒は活性化エネルギーを変化させるが，反応熱は変化させない。

㋑　触媒は反応前後で変化しない。

㋒　活性化エネルギーの低い反応経路で進行する。

問２　グラフより，過酸化水素の濃度は２分で0.55(mol/L)，５分で0.35(mol/L)である。よって，平均分解速度は

$$\frac{(0.55-0.35)}{3}=\boxed{0.0666}\,(\mathrm{mol/L・分})$$

問３　反応した過酸化水素は$(0.55-0.35)\times\frac{300}{1000}=0.060$(mol)

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

より，発生する酸素は反応した過酸化水素の$\frac{1}{2}$であるため，

$$0.060\times\frac{1}{2}=\boxed{0.030}\,\mathrm{mol}$$

問４　２分から５分の平均濃度は

$$\frac{(0.55+0.35)}{2}=0.45\,(\mathrm{mol/L})$$

よって速度定数は

$$k=\frac{0.0666}{0.45}\fallingdotseq\boxed{0.15}\,(分^{-1})$$